

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-158670

(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/64
H05K 3/46

(21)Application number : 11-338709

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 29.11.1999

(72)Inventor : SATA AKIHITO

OKAZAKI KEITARO

MIYAUCHI MASAHIKO

KIMURA TETSUYA

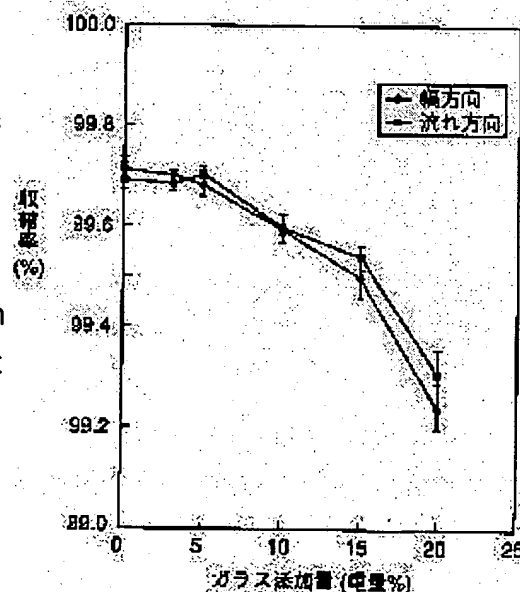
TERASHI YOSHITAKE

(54) METHOD FOR PRODUCING GLASS-CERAMIC SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for obtaining a glass-ceramic substrate having high dimensional accuracy by firmly restraining the sinter shrinkage of a laminated layer in a glass-ceramic green sheet.

SOLUTION: This method comprises (i) making a glass-ceramic green sheet laminated product by laminating plural glass-ceramic green sheets comprising an organic binder and having conductor patterns on the surfaces of the green sheets, (ii) laminating a restraint green sheet comprising a sintering-resistant inorganic material, glass and an organic binder on both surfaces of the laminated product, (iii) removing the organic component from the laminated product and then sintering it to make the glass-ceramic substrate retaining the restraint sheet and (iv) removing the restraint sheet from the glass-ceramic substrate, and (v) the content of glass in the restraint green sheet is set being in such a way that the restraint green sheet and the glass-ceramic green sheet are joined together in being sintered and the restraint green sheet does not substantially cause shrinkage in its laminated layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-158670
(P2001-158670A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 4 B 35/64		H 0 5 K 3/46	H 5 E 3 4 6
H 0 5 K 3/46		C 0 4 B 35/64	G

審査請求 有 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-338709

(22)出願日 平成11年11月29日(1999. 11. 29)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72)発明者 佐多 明史

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(72)発明者 岡崎 啓太郎

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(74)代理人 100104318

弁理士 深井 敏和

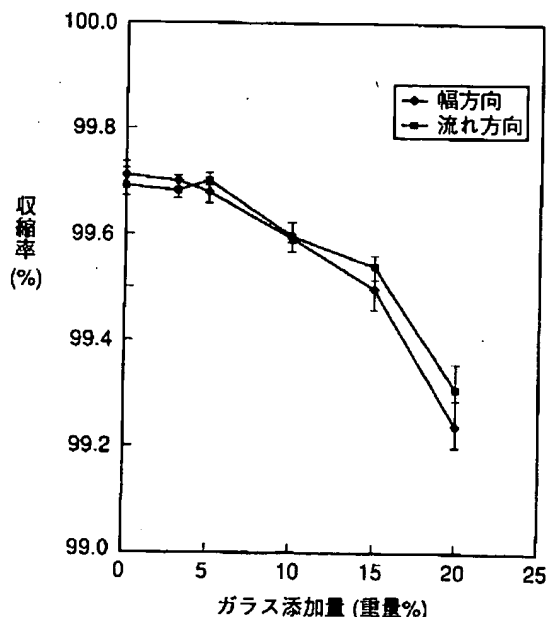
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガラスセラミック基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ガラスセラミック・グリーンシートの積層面内での焼結収縮を確実に拘束して、寸法精度の高いガラスセラミック基板を得る方法を提供することである。

【解決手段】 (i) 有機バインダーを含み表面に導体パターンが形成されたガラスセラミック・グリーンシートの複数枚を積層してガラスセラミック・グリーンシート積層体を作製し、(ii)該積層体の両面に、難焼結性無機材料とガラスと有機バインダーとを含む拘束グリーンシートを積層し、(iii)積層体から有機成分を除去し、ついで焼成して拘束シートを保持したガラスセラミック基板を作製し、(iv)ガラスセラミック基板から拘束シートを除去する工程からなり、(v)拘束グリーンシートのガラス含有量が、焼成時に拘束グリーンシートをガラスセラミック・グリーンシートと結合させかつ拘束グリーンシートをその積層面内で実質的に収縮させない量である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】有機バインダーを含有し表面に導体パターンが形成されたガラスセラミック・グリーンシートの複数枚を積層してガラスセラミック・グリーンシート積層体を作製する工程と、

前記ガラスセラミック・グリーンシート積層体の両面に、難焼結性無機材料とガラスと有機バインダーとを含む拘束グリーンシートを積層する工程と、

前記拘束グリーンシートとガラスセラミック・グリーンシート積層体との積層体から有機成分を除去し、ついで 10 焼成して拘束シートを保持したガラスセラミック基板を作製する工程と、

前記ガラスセラミック基板から拘束シートを除去する工程とを含み、

前記拘束グリーンシートのガラス含有量が、前記焼成時に拘束グリーンシートを前記ガラスセラミック・グリーンシートと結合させかつ拘束グリーンシートをその積層面内で実質的に収縮させない量であることを特徴とするガラスセラミック基板の製造方法。

【請求項2】前記拘束グリーンシート中に含有されるガラスの軟化点が、前記ガラスセラミック・グリーンシート積層体の焼成温度以下である請求項1記載の方法。

【請求項3】前記拘束グリーンシート中に含有されるガラスの軟化点が、前記有機成分の揮発温度よりも高い請求項1または2記載の方法。

【請求項4】前記拘束グリーンシート中のガラス含有量が、該拘束グリーンシート中の全無機成分の0.5～15重量%である請求項1記載の方法。

【請求項5】前記拘束グリーンシートの厚さが片面で前記ガラスセラミック・グリーンシート積層体の厚さに対して 30 10%以上である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体LSI、チップ部品等を搭載し、それらを相互配線するための多層ガラスセラミック基板の製造方法に関する。

【従来の技術】

【0002】近年、半導体LSI、チップ部品等は小型化、軽量化が進んでおり、これらを実装する配線基板も小型化、軽量化が望まれている。このような要求に対して、基板内に内部電極等を配した多層セラミック基板は、要求される高密度配線が可能となり、かつ薄型化が可能ことから、今日のエレクトロニクス業界において重要視されている。

【0003】多層セラミック基板としては、アルミナ質焼結体からなり、表面または内部にタングステン、モリブデン等の高融点金属からなる配線層が形成された絶縁基板が従来より広く用いられている。

【0004】一方、近年の高度情報化時代を迎え、使用される周波数帯域はますます高周波化に移行しつつあ 50

る。このような高周波の信号の伝送を行う高周波配線基板においては、高周波信号を高速で伝送する上で、配線層を形成する導体の抵抗が小さいことが要求され、絶縁基板にもより低い誘電率が要求される。

【0005】しかし、従来のタングステン、モリブデン等の高融点金属は導体抵抗が大きく、信号の伝播速度が遅く、また30GHz以上の高周波領域の信号伝播も困難であることから、タングステン、モリブデン等の金属に代えて銅、銀、金等の低抵抗金属を使用することが必要である。ところが、上記のような低抵抗金属は融点が低いため、800～1000℃程度の低温で焼成することが必要であることから、該低抵抗金属からなる配線層は、高温焼成が必要なアルミナと同時焼成することができなかった。また、アルミナ基板は誘電率が高いため、高周波回路基板には不適切である。

【0006】このため、最近では、ガラスとセラミックス（無機質フィラー）との混合物を焼成して得られるガラスセラミックスを絶縁基板として用いることが注目されている。すなわち、ガラスセラミックスは誘電率が低いため高周波用絶縁基板として好適であり、またガラスセラミックスは800～1000℃の低温で焼成することができることから、銅、銀、金等の低抵抗金属を配線層として使用できるという利点がある。

【0007】多層ガラスセラミック基板は、ガラスとフィラーとの混合物に有機バインダー、可塑剤、溶剤等を加えてスラリーとし、ドクターブレード等によりガラスセラミック・グリーンシートを成形した後、銅、銀、金等の低抵抗金属の粉末を含有する導体ペーストを印刷するなどして前記グリーンシート上に導体パターンを形成し、ついで複数枚のグリーンシートを積層して800～1000℃の温度で焼成して得られる。

【0008】ところが、多層ガラスセラミック基板は、焼成過程において焼結に伴う収縮を生じるという問題がある。このような収縮の程度は様ではなく、使用する基板用無機材料、グリーンシート組成、原料である粉体粒度のバラツキ、導体パターン、内部電極材料等により収縮率や収縮方向が異なってくる。このことは、多層ガラスセラミック基板の作製において、いくつかの問題をひき起こす。

【0009】先ず、内部電極印刷用のスクリーン版を作製する際、基板の収縮率から逆算してスクリーン版の大きさを決定しなければならないが、上記のように基板の収縮率や収縮方向は一定でないため、スクリーン版は基板の製造ロット毎に作り直さなければならず不経済であり現実的ではない。さらに、上記のようなグリーンシート積層法によって作製される多層ガラスセラミック基板では、グリーンシートの造膜方向によって積層面内の縦方向と横方向の収縮率が異なるため、多層ガラスセラミック基板の作製がより一層困難なものになる。これに対して、収縮誤差を許容するように必要以上に大きい面の

電極を形成する場合には、高密度な配線ができなくなる。

【0010】これらの収縮変化を小さくするためには、回路設計による基板の収縮率の傾向を調べたり、製造工程において基板材料およびグリーンシート組成の管理、粉体粒度のバラツキ、プレス圧や温度等の積層条件を充分管理する必要がある。しかし、一般に収縮率の誤差は±0.5%程度は存在するといわれている。

【0011】このことは多層ガラスセラミック基板にかかわらずセラミックスやガラスセラミックス等の焼結に伴うものに共通する課題である。このような課題を解決するために、特開平4-293978号公報、特開平5-28867号公報、特開平5-102666号公報では、以下の(1)～(4)の工程を含む基板の製造方法が提案されている。

【0012】(1) ガラスセラミック成分とバインダー、可塑剤等の有機成分とを含むガラスセラミック・グリーンシートに導体パターンを形成したものを所望枚数積層し、(2) 得られたガラスセラミック・グリーンシートの積層体の両面または片面に、前記ガラスセラミック成分の焼成温度では焼結しない無機材料とバインダー、可塑剤等の有機成分とを含む拘束グリーンシートを積層し、(3) これらガラスセラミック・グリーンシートの積層体と拘束グリーンシートとの積層体を加熱して、まず有機成分を除去し、ついで焼成して、それぞれガラスセラミック基板および拘束シートとなし、(4) 最後に、ガラスセラミック基板から拘束シートを除去する。

【0013】この方法によれば、前記拘束グリーンシートがガラスセラミック・グリーンシートの焼成時の収縮を拘束するため、積層体の厚さ方向のみに収縮が起こり、積層面の縦・横方向には収縮が起こらなくなり、ガラスセラミック基板の寸法精度が向上すると考えられている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法では、ガラスセラミック・グリーンシートと拘束グリーンシートとの結合は、それらのグリーンシート内に含有されているバインダー等の有機成分により行われる。しかし、(3)の焼成工程において、バインダー、可塑剤等の有機成分が分解し揮散した後は、拘束グリーンシート中の粉体とガラスセラミック・グリーンシート中の粉体とが単に密着して接触しているだけであり、それらのシート間にはファンデルワールス力による弱い結合が働いているだけである。

【0015】このような弱い結合は、(4)の工程における拘束シートの除去が簡単になるという利点があるものの、(3)の焼成工程でガラスセラミック・グリーンシート積層体から拘束グリーンシートがそれらの熱膨張差等により不用意に剥離するおそれがある。焼成途中で拘束グリーンシートが剥離すると、ガラスセラミック・グリー

ンシートの焼結収縮を防止できなくなる。また、拘束グリーンシートの剥離がたとえ一部であっても、当該部分において収縮が起こるためガラスセラミック基板の変形が発生することになる。

【0016】また、ガラスセラミック・グリーンシート積層体と拘束グリーンシートとは結合力が小さいため、焼成前のそれらの密着状態や、ガラスセラミック成分の種類によるガラスセラミック・グリーンシート中のガラス成分の拘束グリーンシート内への浸透性によってはそれらの結合力にムラが生じやすい。結合力にムラがあると、ガラスセラミックの焼結収縮を拘束する力にムラができ、収縮ムラが起こり、ガラスセラミック基板の反り、変形等が発生することになる。その結果、寸法精度の高い基板が得られないという問題がある。

【0017】本発明の目的は、ガラスセラミック・グリーンシートの積層面内での焼結収縮を確実に拘束して、寸法精度の高いガラスセラミック基板を得る方法を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、(I) 拘束グリーンシート内にガラス成分を含有させておくと、該ガラス成分が焼成過程でガラスセラミック・グリーンシートと拘束グリーンシートとを結合する結合材として作用するため、それらの間の結合力が高まり、拘束グリーンシートが剥離するのを防止できること、(II) 焼成時における拘束グリーンシート自体の焼結収縮はガラスの含有量を所定範囲内に設定することにより実質的に回避できること、その結果、(III) 拘束グリーンシートによりガラスセラミック・グリーンシート積層体の収縮が確実に抑えられ、寸法精度の高いガラスセラミック基板を得ることができるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに到った。

【0019】すなわち、本発明のガラスセラミック基板の製造方法は、(i) 有機バインダーを含有し表面に導体パターンが形成されたガラスセラミック・グリーンシートの複数枚を積層してガラスセラミック・グリーンシート積層体を作製する工程と、(ii) 前記ガラスセラミック・グリーンシート積層体の両面に、焼結性無機材料とガラスと有機バインダーとを含む拘束グリーンシートを積層する工程と、(iii) 前記拘束グリーンシートとガラスセラミック・グリーンシート積層体との積層体から有機成分を除去し、ついで焼成して拘束シートを保持したガラスセラミック基板を作製する工程と、(iv) 前記ガラスセラミック基板から拘束シートを除去する工程とを含み、(v) 前記拘束グリーンシートのガラス含有量が、前記焼成時に拘束グリーンシートを前記ガラスセラミック・グリーンシートと結合させかつ拘束グリーンシートをその積層面内で実質的に収縮させない量であることを特徴とする。

【0020】ここで、「実質的に収縮させない」とは、拘束グリーンシートの収縮が1%以下、好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.5%以下に抑制されていることを意味する。また、前記「積層面内」とは、三次元座標において厚さ方向をZ方向としたときのX方向およびY方向によって規定される面内をいい、具体的にはシートの縦方向および横方向を意味する。

【0021】本発明において、前記拘束グリーンシート中に含有されるガラスの軟化点は、前記ガラスセラミック・グリーンシート積層体の焼成温度以下であるのがよい。これにより、焼成工程で拘束グリーンシート中のガラスが軟化し、結合力が高まる。

【0022】また、前記拘束グリーンシート中に含有されるガラスの軟化点は、前記有機成分の除去温度よりも高いのがよい。前記ガラスの軟化点が有機成分の除去温度よりも低い場合には、分解・揮散した有機成分が通過するための除去経路が軟化したガラスによって閉塞されてしまうおそれがある。

【0023】前記拘束グリーンシート中のガラス含有量は、該拘束グリーンシート中の全無機成分の0.5~15重量%であるのがよい。通常は、この範囲が焼成時に前記ガラスセラミック・グリーンシートと結合しかつ拘束グリーンシートをその積層面内で実質的に収縮させない量となるが、必ずしもこの範囲に制限されるものではなく、使用するガラスの種類等によってガラス含有量は変化する。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明におけるガラスセラミック・グリーンシートは、ガラス粉末、フィラー粉末（セラミック粉末）、さらに有機バインダー、可塑剤、有機溶剤等を混合したものが用いられる。

【0025】ガラス成分としては、例えば $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MO}$ 系（但し、MはCa、Sr、Mg、BaまたはZnを示す）、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^1\text{O}-\text{M}^2\text{O}$ 系（但し、 M^1 および M^2 は同一または異なってCa、Sr、Mg、BaまたはZnを示す）、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^1\text{O}-\text{M}^2\text{O}$ 系（但し、 M^1 および M^2 は前記と同じである）、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{M}^3\text{O}$ 系（但し、 M^3 はLi、NaまたはKを示す）、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^3\text{O}$ 系（但し、 M^3 は前記と同じである）、Pb系ガラス、Bi系ガラス等が挙げられる。

【0026】また、前記フィラーとしては、例えば Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 とアルカリ土類金属酸化物との複合酸化物、 TiO_2 とアルカリ土類金属酸化物との複合酸化物、 Al_2O_3 および SiO_2 から選ばれる少なくとも1種を含む複合酸化物（例えばスピネル、ムライト、コージュライト）等が挙げられる。上記ガラスとフィラーの混合割合は重量比で40:60~99:1

であるのが好ましい。

【0027】ガラスセラミック・グリーンシートに配合される有機バインダーとしては、従来よりセラミックグリーンシートに使用されているものが使用可能であり、例えばアクリル系（アクリル酸、メタクリル酸またはそれらのエステル）の単独重合体または共重合体、具体的にはアクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体等）、ポリビニルブチラール系、ポリビニルアルコール系、アクリル-スチレン系、ポリプロピレンカーボネート系、セルロース系等の単独重合体または共重合体が挙げられる。

【0028】ガラスセラミック・グリーンシートは、上記ガラス粉末、フィラー粉末、有機バインダーに必要に応じて所定量の可塑剤、溶剤（有機溶剤、水等）を加えてスラリーを得、これをドクターブレード、圧延、カレンダーロール、金型プレス等により厚さ約50~500 μm に成形することによって得られる。

【0029】ガラスセラミック・グリーンシート表面に導体パターンを形成するには、例えば導体材料粉末をペースト化したものをスクリーン印刷法やグラビア印刷法等により印刷するか、あるいは所定パターン形状の金属箔を転写する等の方法が挙げられる。導体材料としては、例えばAu、Ag、Cu、Pd、Pt等の1種または2種以上が挙げられ、2種以上の場合は混合、合金、コーティング等のいずれの形態であってもよい。なお、表面の導体パターンには、上下の層間の導体パターン同士を接続するためのビア導体やスルーホール導体等の貫通導体が表面に露出した部分も含まれる。これら貫通導体は、パンチング加工等によりガラスセラミック・グリーンシートに形成した貫通孔に、導体材料粉末をペースト化したもの（導体ペースト）を印刷により埋め込む等の手段によって形成される。

【0030】ガラスセラミック・グリーンシートの積層には、積み重ねたグリーンシートに熱と圧力を加えて熱圧着する方法、有機バインダー、可塑剤、溶剤等からなる接着剤をシート間に塗布して熱圧着する方法等が採用可能である。本発明における拘束グリーンシートは、難焼結性無機材料とガラスとからなる無機成分に有機バインダー、可塑剤、溶剤等を加えたスラリーを成形して得られる。難焼結性無機材料としては、 Al_2O_3 および SiO_2 から選ばれる少なくとも1種が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

【0031】拘束グリーンシートに加えられるガラスについても、特に制限されるものではなく、前記したガラスセラミック・グリーンシートに配合されるガラスと同様のものが使用可能である。また、拘束グリーンシート中のガラスは、ガラスセラミック・グリーンシート中のガラスと同一組成のものであってもよく、異なる組成のものであってもよい。

【0032】拘束グリーンシート中のガラスの軟化点は、ガラスセラミック・グリーンシート積層体の焼成温度以下で、かつ拘束グリーンシート中の有機成分の分解・揮散温度よりも高いのが好ましい。具体的には、拘束グリーンシート中のガラスの軟化点は450～1100℃程度であるのが好ましい。ガラスの軟化点が450℃未満の場合には、ガラスセラミック・グリーンシートからの有機成分の除去時に、軟化したガラスが分解・揮散した有機成分の除去経路を塞ぐことになり有機成分を完全に除去できないおそれがある。一方、ガラスの軟化点が1100℃を超える場合には、通常のガラスセラミック・グリーンシートの焼成条件では該グリーンシートへの結合材として作用しなくなるおそれがある。

【0033】拘束グリーンシートは、ガラスセラミック・グリーンシートの作製と同様にして、有機バインダー、可塑剤、溶剤等を用いて成形することによって得られる。有機バインダー、可塑剤および溶剤としては、ガラスセラミック・グリーンシートで使用したのと同様な材料が使用可能である。ここで、可塑剤を添加するのは、拘束グリーンシートに可撓性を付与し、積層時にガラスセラミック・グリーンシートとの密着性を高めるためである。

【0034】ガラスセラミック・グリーンシートの両面に積層される拘束グリーンシートの厚さは、片面だけでガラスセラミック・グリーンシート積層体の厚さに対して10%以上であるのが好ましく、これよりも薄いと拘束グリーンシートの拘束性が低下するおそれがある。また、有機成分の揮散を容易にしかつガラスセラミック基板からの拘束シートの除去を考慮すると、拘束グリーンシートの厚さはガラスセラミック・グリーンシート積層体の厚さの約20%以下であるのがよい。また、積層される拘束シートは1枚のものであってもよく、あるいは所定の厚みになるように複数枚を積層したものであってもよい。

【0035】成形された拘束グリーンシートをガラスセラミック・グリーンシートの両面に積層するには、積み重ねたグリーンシートに熱と圧力を加えて熱圧着する方法、有機バインダー、可塑剤、溶剤等からなる接着剤をシート間に塗布して熱圧着する方法等が採用可能である。シート間に接着剤層を介在させる場合には、該接着剤層に拘束グリーンシートと同じガラス成分を含有させてシート間の結合力を高めるようにしてもよい。

【0036】拘束グリーンシートを積層後、有機成分の除去と焼成を行う。有機成分の除去は100～800℃の温度範囲で積層体を加熱することによって行い、有機成分を分解・揮散させる。また、焼成温度はガラスセラミック組成により異なるが、通常は約800～1100℃の範囲内である。焼成は通常、大気中で行うが、導体材料にCuを使用する場合には100～700℃の水蒸気を含む窒素雰囲気中で有機成分の除去を行い、ついで

窒素雰囲気中で焼成を行う。

【0037】また、焼成時には、反りを防止するため、積層体上面に重しを載せる等して荷重をかけてもよい。荷重は50Pa～1MPa程度が適当である。荷重が50Pa未満である場合は、積層体の反り抑制作用が充分でないおそれがある。また、荷重が1MPaを超える場合は、使用する重しが大きくなるため焼成炉に入らなかったり、また焼成炉に入っても熱容量不足になり焼成できないなどの問題をひき起こすおそれがある。重しとしては、分解した有機成分の揮散を妨げないように、例えば多孔質のセラミックスや金属等を使用するのが好ましい。積層体の上面に多孔質の重しを置き、その上に非多孔質の重しを置いてよい。

【0038】焼成後、拘束シートを除去する。除去方法としては、ガラスセラミック基板の表面に結合した拘束シートを除去できる方法であれば特に制限はなく、例えば超音波洗浄、研磨、ウォータージェット、ケミカルブラスト、サンドブラスト、ウェットブラスト（砥粒と水とを空気圧により噴射させる方法）等が挙げられる。

【0039】得られた多層ガラスセラミック基板は、焼成時の収縮が拘束グリーンシートによって厚さ方向だけに抑えられているので、その積層面内の収縮をおよそ0.5%以下にも抑えることが可能となり、しかもガラスセラミック・グリーンシートは拘束グリーンシートによって全面にわたって均一にかつ確実に結合されているので、拘束グリーンシートの一部剥離等によって反りや変形が起こるのを防止することができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例、比較例および試験例を挙げて本発明の方法を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0041】実施例1

ガラスセラミック成分として、 SiO_2 - Al_2O_3 - $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ - ZnO 系ガラス粉末60重量%、 CaZrO_3 粉末20重量%、 SrTiO_3 粉末17重量%および Al_2O_3 粉末3重量%を使用した。このガラスセラミック成分100重量部に有機バインダーとしてアクリル樹脂12重量部、フタル酸系可塑剤6重量部および溶剤としてトルエン30重量部を加え、ボールミル法により混合しスラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により厚さ300 μm のガラスセラミック・グリーンシートを成形した。ついで、このグリーンシート上に銀-パラジウムペーストを用いて導体パターンをスクリーン印刷にて形成した。導体ペーストとしては、Ag: Pdが重量比で85: 15である合金粉末（平均粒径1.0 μm ）100重量部に対して Al_2O_3 粉末2重量部および前記ガラスと同組成のガラス粉末2重量部、さらにビヒクル成分として所定量のエチルセルロース系樹脂、テルピネオールを加え、3本ロールにより適度な粘度になるように混合したものをを用いた。一

方、無機成分として Al_2O_3 粉末95重量%と軟化点 720°C の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系ガラス粉末5重量%とを用いて、前記ガラスセラミック・グリーンシートと同様にしてスラリーを作製し、ついで成形して厚さ $250\mu\text{m}$ の拘束グリーンシートを得た。表面に導体パターンを形成した前記ガラスセラミック・グリーンシートの所定枚数を積み重ねてガラスセラミック・グリーンシート積層体を得、さらにその両面に前記拘束グリーンシートを重ね合わせ、温度 55°C 、圧力 20MPa で圧着して積層体を得た。得られた積層体をアルミナセッターに載置し、大気中 500°C で2時間加熱して有機成分を除去した後、 900°C で1時間焼成した。焼成後は、ガラスセラミック基板の両面に拘束シートが付着していた。この状態では、軽く叩いても拘束シートが剥がれることはなかった。ガラスセラミック基板の表面に付着した拘束シートは、擦り取ることで大部分は除去できたが、ガラスセラミック基板表面に薄く残留していた。この残留した拘束シートを、球状 Al_2O_3 微粉末と水との混合物を高圧の空気圧で投射するウェットブラスト法により除去した。拘束シートを除去した後のガラスセラミック基板の表面は、表面粗さ R_a が $1\mu\text{m}$ 以下の平滑な面となり、導体の半田濡れ性も問題なかった。また、得られたガラスセラミック基板の積層面内での収縮率は 0.5% 以下であり、基板に反りや変形も認められなかった。

【0042】実施例2および3

軟化点が 600°C および 700°C のガラスをそれぞれ用いて拘束グリーンシートを作製した以外は実施例1と同様にしてガラスセラミック基板を得た。

【0043】比較例1

ガラスを含有しない拘束グリーンシートを作製した以外は実施例1と同様にしてガラスセラミック基板を得た。

【0044】比較例2

軟化点が 920°C のガラスを用いて拘束グリーンシートを作製した以外は実施例1と同様にしてガラスセラミック基板を得た。

【0045】比較例3

軟化点が 400°C のガラスを用いて拘束グリーンシートを作製した以外は実施例1と同様にしてガラスセラミック基板を得た。

【0046】その結果、実施例2および3で得たガラスセラミック基板は、実施例1と同様に積層面内での収縮率が 0.5% 以下（すなわち、収縮率 99.5% 以上）であり、基板に反りや変形は認められなかった。これに対して、比較例1および2で得たガラスセラミック基板は、使用した拘束グリーンシートがガラスを含まない

か、あるいは焼成温度よりも高い軟化点を有するガラスを含んでいるために、いずれも焼成後のガラスセラミック基板から拘束グリーンシートが簡単に剥がれてしまった。また、ガラスセラミック・グリーンシートと拘束グリーンシートとの間の結合力が弱いので、ガラスセラミック基板の積層面内での収縮率は 85% 程度になるか、基板の一部のみが拘束シートに結合されているためにガラスセラミック基板は大きく変形した。一方、比較例3では、拘束グリーンシートに含まれるガラスの軟化点が低いため、有機成分が完全に除去されず、このためガラスセラミック基板の積層面内での収縮率は 0.5% 以下と良好であったが、ガラスセラミック基板の色調が灰色になった。

【0047】実施例4～7

ガラスセラミック成分として、 $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス粉末70重量%、 Al_2O_3 粉末30重量%を使用した。このガラスセラミック成分100重量部に有機バインダーとしてアクリル樹脂9.0重量部、フタル酸系可塑剤4.5重量部および溶剤としてトルエン30重量部を加え、ボールミル法により混合しスラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により厚さ $300\mu\text{m}$ のガラスセラミック・グリーンシートを成形した。ついで、このグリーンシート上に実施例1と同じ銀-パラジウムペーストを用いて導体パターンをスクリーン印刷にて形成した。一方、無機成分として Al_2O_3 粉末と軟化点 720°C の $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス粉末とをそれぞれ表1に示す割合で用いて、前記ガラスセラミック・グリーンシートと同様にしてスラリーを作製し、ついで成形して厚さ $250\mu\text{m}$ の拘束グリーンシートを得た。表面に導体パターンを形成した前記ガラスセラミック・グリーンシートの所定枚数を積み重ねてガラスセラミック・グリーンシート積層体を得、さらにその両面に前記拘束グリーンシートを重ね合わせ、温度 55°C 、圧力 20MPa で圧着して積層体を得た。得られた積層体をアルミナセッターに載置し、大気中 500°C で2時間加熱して有機成分を除去した後、 850°C で1時間焼成した。ついで、ガラスセラミック基板の表面に付着した拘束シートを除去した。得られたガラスセラミック基板の表面は、表面粗さ R_a が $1\mu\text{m}$ 以下の平滑な面となり、導体の半田濡れ性も問題なかった。また、得られたガラスセラミック基板の積層面内での収縮率を表1に併せて示す。なお、ガラスセラミック基板に反りや変形は認められなかった。

【0048】

【表1】

	実施例番号			
	4	5	6	7
Al ₂ O ₃ (重量%)	9.9	9.7	9.5	9.0
ガラス (重量%)	1	3	5	10
収縮率 (%)	99.83	99.82	99.81	99.73

【0049】表1から、実施例4～7の各拘束グリーンシートを使用して得られたガラスセラミック基板は焼成時の収縮が抑制され、高い寸法精度を有していることがわかる。

【0050】試験例1

(拘束グリーンシートの収縮試験) 無機成分としてAl₂O₃粉末と軟化点720℃のSiO₂-MgO-CaO-Al₂O₃系ガラス粉末とをそれぞれ所定の割合で使用し、さらに有機バインダーとしてアクリル樹脂9.0重量部、フタル酸系可塑剤4.5重量部および溶剤としてトルエン30重量部を加え、これらをボールミルにて混合しスラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により厚さ250μmの拘束グリーンシートを成形した。この拘束グリーンシートを単独でアルミナセッターに載置し、大気中500℃で2時間加熱して有機成分を除去した後、850℃で1時間焼成した。得られた拘束シートの平面内での収縮率とガラス添加量との関係を図1に示す。なお、収縮率は拘束シートの厚さ方向を除く幅方向および流れ方向の各収縮率の平均値(n=5)とバラツキを示しており、式：(焼成後寸法)×100/(焼成前寸法)にて求めたものである。また、流れ方向はグリーンシートの造膜方向を、幅方向は造膜方向に直交する方向をそれぞれ意味する。図1に示すように、収縮率を99.5%以上とする、すなわち拘束シートの収縮を0.5%以下に抑えるには、拘束グリーンシート内へのガラス添加量は約1.5重量%以下とするのが*

*望ましいことがわかる。また、ガラス添加量が1.5重量%を超えると、収縮率のバラツキも大きくなる傾向にある。ただし、ガラス添加量が少なくなると、拘束グリーンシートによるガラスセラミック・グリーンシートの拘束性が低下するので(前記の比較例1を参照)、拘束性が低下しないガラス添加量を決定する必要がある、本発明では0.5～1.5重量%を好適範囲としている。

【0051】試験例2

ガラスとしてSiO₂-Al₂O₃-MgO-B₂O₃-ZnO系ガラス粉末を用いた以外は試験例1と同様にして、ガラス添加量と収縮率との関係を調べたところ、ガラス添加量が1.5重量%以下では拘束グリーンシートの収縮率は99.5%以上であり、ガラス添加量が10重量%以下では約99.8%程度を維持していた。

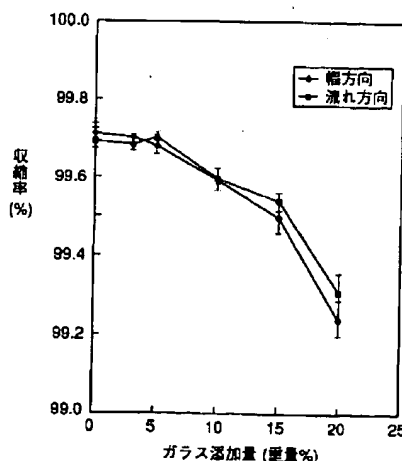
【0052】

【発明の効果】本発明によれば、ガラスセラミック・グリーンシート積層体の両面に、該積層体と結合しかつ焼成時に実質的に収縮しない拘束グリーンシートを積層して焼成するので、ガラスセラミック・グリーンシート基板の積層面内の収縮を確実に抑えることができ、反りや変形のない寸法精度の高いガラスセラミック基板が得られるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】拘束グリーンシートへのガラス添加量と収縮率との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 宮内 正彦

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株
式会社鹿児島国分工場内

(72)発明者 木村 哲也

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内

(72)発明者 寺師 吉健

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5E346 AA02 AA12 AA15 AA22 AA32

AA51 BB01 CC18 CC39 DD13

DD34 EE24 EE26 EE27 EE28

EE29 GG04 GG06 GG08 GG09

HH11 HH26

NOTICES

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention carries Semi-conductor LSI, a chip, etc., and relates to the manufacture approach of the multilayer glass ceramic substrate for carrying out mutual wiring of them.

[Description of the Prior Art]

[0002] In recent years, a miniaturization and lightweight-ization are desired also for the wiring substrate with which a miniaturization and lightweight-ization are progressing and Semi-conductor LSI, a chip, etc. mount these. High density wiring of the multilayered ceramic substrate which arranged the internal electrode etc. in the substrate to such a demand demanded is attained, and since thin-shape-izing is possible, in today's electronics industry, importance is attached to it.

[0003] As a multilayered ceramic substrate, it consists of a nature sintered compact of an alumina, and the insulating substrate by which the wiring layer which consists of refractory metals, such as a tungsten and molybdenum, was formed in a front face or the interior is used more widely than before.

[0004] On the other hand, the altitude information age in recent years comes around, and the frequency band used is shifting to RF-ization increasingly. In the RF wiring substrate which transmits the signal of such a RF, when transmitting a RF signal at high speed, it is required that resistance of the conductor which forms a wiring layer should be small, and a lower dielectric constant is required also of an insulating substrate.

[0005] however, refractory metals, such as the conventional tungsten and molybdenum, -- a conductor -- resistance is strong, the propagation velocity of a signal is slow, and since signal propagation of a high frequency field 30GHz or more is also difficult, it is required to replace with metals, such as a tungsten and molybdenum, and to use low resistance metals, such as copper, silver, and gold. However, since the above low resistance metals had the low melting point and it was required to calcinate at the low temperature which is about 800-1000 degrees C, elevated-temperature baking was not able to carry out coincidence baking of the wiring layer which consists of this low resistance metal with a required alumina. Moreover, since an alumina substrate has the high dielectric constant, it is unsuitable to the RF circuit board.

[0006] For this reason, recently, using the crystallized glass which calcinates the mixture of glass and the ceramics (minerals filler) and is obtained as an insulating substrate attracts attention. That is, since the dielectric constant of crystallized glass is low, it is suitable as an insulating substrate for RFs, and since crystallized glass can be calcinated at 800-1000-degree C low temperature, it has the advantage that low resistance metals, such as copper, silver, and gold, can be used as a wiring layer.

[0007] After it adds an organic binder, a plasticizer, a solvent, etc. to the mixture of glass and a filler, makes them a slurry and fabricates a glass ceramic green sheet with a doctor blade etc., a multilayer glass ceramic substrate prints the conductive paste containing the powder of low resistance metals, such as copper, silver, and gold, forms a conductor pattern on said green sheet, subsequently carries out the laminating of the green sheet of two or more sheets, and is calcinated and obtained at the temperature of 800-1000 degrees C.

[0008] However, a multilayer glass ceramic substrate has the problem of producing the contraction accompanying sintering in a baking process. Extent of such contraction is not uniform and contraction and the contraction direction change with the variation in the inorganic material for substrates to be used, a green sheet presentation, and the fine-particles grain size which is a raw material, a conductor pattern, internal electrode ingredients, etc. This causes some problems in production of a multilayer glass ceramic substrate.

[0009] First, in case the screen version for internal electrode printing is produced, it must count backward from contraction of a substrate and the magnitude of the screen version must be determined, but since contraction or the contraction direction of a substrate are not fixed as mentioned above, the screen version must be remade for every manufacture lot of a substrate, is uneconomical, and is not realistic. Furthermore, in the multilayer glass ceramic substrate produced by the above green sheet laminated layers methods, since contraction of the lengthwise direction

and longitudinal direction within a laminating side changes with directions of film formation of a green sheet, production of a multilayer glass ceramic substrate will become much more difficult. On the other hand, when forming the electrode of the large field beyond the need so that a contraction error may be permitted, high-density wiring becomes impossible.

[0010] In order to make these contraction change small, it is necessary to investigate the inclination of contraction of the substrate by the circuit design, or to manage enough laminating conditions, such as management of a substrate ingredient and a green sheet presentation, variation of fine-particles grain size, press **, and temperature, in a production process. However, generally it is said that the error of contraction exists about **0.5%.

[0011] This is a technical problem common to the thing accompanying sintering of the ceramics, crystallized glass, etc. irrespective of a multilayer glass ceramic substrate. in order to solve such a technical problem -- (1) of the following [JP,4-293978,A, JP,5-28867,A, and JP,5-102666,A] - (4) The manufacture approach of a substrate including a process is proposed.

[0012] (1) Carry out the request number-of-sheets laminating of the thing in which the conductor pattern was formed to the glass ceramic green sheet containing a glass ceramic component and organic components, such as a binder and a plasticizer. (2) On obtained both sides or one side of a layered product of a glass ceramic green sheet The inorganic material and binder which are not sintered in the burning temperature of said glass ceramic component, The laminating of the restricted green sheet containing organic components, such as a plasticizer, is carried out, and it is (3). The layered product of the layered product of these glass ceramic green sheet and a restricted green sheet is heated. An organic component is removed first, and subsequently it calcinates, and is a glass ceramic substrate and a restricted sheet, nothing, and (4), respectively. Finally, a restricted sheet is removed from a glass ceramic substrate.

[0013] According to this approach, in order that said restricted green sheet may restrain the contraction at the time of baking of a glass ceramic green sheet, contraction will take place only in the thickness direction of a layered product, contraction will not take place to the length and the longitudinal direction of a laminating side, and it is thought that the dimensional accuracy of a glass ceramic substrate improves.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the above-mentioned approach, association with a glass ceramic green sheet and a restricted green sheet is performed by organic components, such as a binder contained in those green sheets. However, (3) In the baking process, after organic components, such as a binder and a plasticizer, decompose and vaporize, the fine particles in a restricted green sheet and the fine particles in a glass ceramic green sheet only stick, and only touch, and the weak coupling by Van der Waals force is only working among those sheets.

[0015] Such weak coupling is (4). It is (3) although there is an advantage that removal of the restricted sheet in a process becomes easy. There is a possibility that a restricted green sheet may exfoliate carelessly by those differential thermal expansions etc. from a glass ceramic green sheet layered product at a baking process. It is in the middle of baking, and when a restricted green sheet exfoliates, it becomes impossible to prevent sintering contraction of a glass ceramic green sheet. Moreover, even if exfoliation of a restricted green sheet is a part, since contraction takes place in the part concerned, deformation of a glass ceramic substrate will occur.

[0016] Moreover, since a glass ceramic green sheet layered product and a restricted green sheet have small bonding strength, depending on the permeability into the restricted green sheet of the glass component in the glass ceramic green sheet by those adhesion conditions before baking, and the class of glass ceramic component, it is easy to produce nonuniformity in those bonding strength. When nonuniformity is in bonding strength, nonuniformity will be made to the force which restrains sintering contraction of a glass ceramic, contraction nonuniformity will happen, and the curvature of a glass ceramic substrate, deformation, etc. will occur. Consequently, there is a problem that a substrate with high dimensional accuracy is not obtained.

[0017] The purpose of this invention is offering the approach of restraining certainly sintering contraction in the laminating side of a glass ceramic green sheet, and obtaining a glass ceramic substrate with high dimensional accuracy.

[0018]

[Means for Solving the Problem] this invention persons are (I) as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. If the glass component is made to contain in a restricted green sheet In order that this glass component may act as a binding material which combines a glass ceramic green sheet and a restricted green sheet in a baking process, It can prevent that the bonding strength between them increases and a restricted green sheet exfoliates, (II) Sintering contraction of the restricted green sheet at the time of baking itself is substantially avoidable by setting the content of glass as predetermined within the limits, The result (III), Contraction of a glass ceramic green sheet layered product is certainly suppressed with a restricted green sheet, and it came to complete a header and this invention for the new fact that a glass ceramic substrate with high dimensional accuracy can be obtained.

[0019] Namely, the manufacture approach of the glass ceramic substrate of this invention (i) The process which carries out the laminating of two or more sheets of the glass ceramic green sheet with which the organic binder was contained

and the conductor pattern was formed in the front face, and produces a glass ceramic green sheet layered product, (ii) The process which carries out the laminating of the restricted green sheet containing a difficulty degree-of-sintering inorganic material, glass, and an organic binder to both sides of said glass ceramic green sheet layered product, (iii) The process which produces the glass ceramic substrate which removed the organic component from the layered product of said restricted green sheet and a glass ceramic green sheet layered product, subsequently calcinated, and held the restricted sheet, (iv) The process which removes a restricted sheet from said glass ceramic substrate is included. (v) The glass content of said restricted green sheet is characterized by being the amount which combines a restricted green sheet with said glass ceramic green sheet at the time of said baking, and does not shrink a restricted green sheet substantially in the laminating side.

[0020] Here, it means that contraction of a restricted green sheet is more preferably controlled to 0.5% or less 0.8% or less 1% or less, saying "it is not made to contract substantially." Moreover, the above "the inside of a laminating side" means the inside of the field specified by the direction of X and the direction of Y of [when making the thickness direction into a Z direction in a three-dimensions coordinate], and specifically means the lengthwise direction and longitudinal direction of a sheet.

[0021] As for the softening temperature of the glass contained in said restricted green sheet, in this invention, it is good that it is below the burning temperature of said glass ceramic green sheet layered product. Thereby, the glass in a restricted green sheet becomes soft at a baking process, and bonding strength increases.

[0022] Moreover, as for the softening temperature of the glass contained in said restricted green sheet, what is higher than the removal temperature of said organic component is good. When the softening temperature of said glass is lower than the removal temperature of an organic component, there is a possibility that it may be blockaded with the glass which the removal path for the organic component which decomposed and vaporized to pass softened.

[0023] As for the glass content in said restricted green sheet, it is good that they are 0.5 - 15% of the weight of all the mineral constituents in this restricted green sheet. Usually, although it becomes the amount which this range combines [amount] with said glass ceramic green sheet at the time of baking, and does not shrink a restricted green sheet substantially in that laminating side, it is not necessarily restricted to this range and a glass content changes with the classes of glass to be used etc.

[0024]

[Embodiment of the Invention] As for the glass ceramic green sheet in this invention, glass powder, filler powder (ceramic powder), and the thing that mixed the organic binder, the plasticizer, the organic solvent, etc. further are used.

[0025] As a glass component, it is $\text{SiO}_2\text{-B-2 O}_3$, for example. A system and $\text{SiO}_2\text{-B-2 O}_3\text{-aluminum 2O}_3$ System, a $\text{SiO}_2\text{-B-2 O}_3\text{-aluminum 2 O}_3\text{-MO}$ system (however, M -- calcium --) The $\text{SiO}_2\text{-aluminum 2 O}_3\text{-M1 O-M2 O}$ system which shows Sr, Mg, Ba, or Zn however, M1 and M2 are the same -- or -- differing -- calcium, Sr, and Mg -- The $\text{SiO}_2\text{-B-2 O}_3\text{-aluminum 2 O}_3\text{-M1 O-M2 O}$ system which shows Ba or Zn A (the same [however, / M1 and M2 / as the above]) $\text{SiO}_2\text{-B-2 O}_3\text{-M32O}$ system As for M3, a $\text{SiO}(\text{which however, shows Li, Na, or K})\text{-B-2 O}_3\text{-aluminum 2 O}_3\text{-M32O}$ system (however, M3 is the same as the above), Pb system glass, Bi system glass, etc. are mentioned.

[0026] moreover -- as said filler -- aluminum 2O_3 , SiO_2 , and ZrO_2 A multiple oxide with an alkaline-earth-metal oxide, and TiO_2 A multiple oxide with an alkaline-earth-metal oxide, and aluminum 2O_3 And SiO_2 from -- the multiple oxide (for example, a spinel, a mullite, cordierite) containing at least one sort chosen etc. is mentioned. As for the mixed rate of the above-mentioned glass and a filler, it is desirable that it is 40:60-99:1 in a weight ratio.

[0027] As an organic binder blended with a glass ceramic green sheet What is conventionally used for the ceramic green sheet is usable. for example, acrylic (an acrylic acid, a methacrylic acid, the homopolymer of those ester, or a copolymer --) Specifically An acrylic ester copolymer, a methacrylic ester copolymer, A homopolymer or copolymers, such as polyvinyl-butyrals, such as an acrylic ester-methacrylic ester copolymer, a polyvinyl alcohol system, an acrylic-styrene system, a polypropylene carbonate system, and a cellulose system, are mentioned.

[0028] A glass ceramic green sheet adds the plasticizer of the specified quantity, and solvents (an organic solvent, water, etc.) to the above-mentioned glass powder, filler powder, and an organic binder if needed, obtains a slurry, and is obtained by fabricating this in thickness of about 50-500 micrometers by the doctor blade, rolling, the calendering roll, the die press, etc.

[0029] In order to form a conductor pattern in a glass ceramic green sheet front face, what pasted conductor-material powder is printed with screen printing, gravure, etc., or the approach of imprinting the metallic foil of a predetermined pattern configuration is mentioned. As a conductor material, one sort, such as Au, Ag, Cu, Pd, and Pt, or two sorts or more may be mentioned, for example, and when it is two or more sorts, you may be which gestalten, such as mixing, an alloy, and coating. in addition, the beer for connecting the conductor patterns between up-and-down layers to a surface conductor pattern -- a conductor and a through hole -- penetration of a conductor etc. -- the part which the conductor exposed to the front face is also contained. these penetration -- a conductor is formed by means, such as embedding by printing what pasted conductor-material powder (conductive paste) at the through tube formed in the glass ceramic green sheet by punching processing etc.

[0030] The approach of applying between sheets the adhesives which consist of the approach of applying and carrying out thermocompression bonding of heat and the pressure to the accumulated green sheet, an organic binder, a plasticizer, a solvent, etc., and carrying out thermocompression bonding etc. is employable as the laminating of a glass ceramic green sheet. The restricted green sheet in this invention fabricates the slurry which added the organic binder, the plasticizer, the solvent, etc. to the mineral constituent which consists of a difficulty degree-of-sintering inorganic material and glass, and is obtained. as a difficulty degree-of-sintering inorganic material -- aluminum $2O_3$ And SiO_2 from -- although at least one sort chosen is mentioned, it is not restricted to these.

[0031] The same thing as the glass blended with the glass ceramic green sheet which it is not especially restricted and was described above also about the glass added to a restricted green sheet is usable. Moreover, the glass in a restricted green sheet may be the thing of the same presentation as the glass in a glass ceramic green sheet, and may be the thing of a different presentation.

[0032] The softening temperature of the glass in a restricted green sheet is below the burning temperature of a glass ceramic green sheet layered product, and what is higher than decomposition / vaporization temperature of the organic component in a restricted green sheet is desirable. As for the softening temperature of the glass in a restricted green sheet, specifically, it is desirable that it is about 450-1100 degrees C. When the softening temperature of glass is less than 450 degrees C, there is a possibility that the removal path of an organic component in which softened glass decomposed and vaporized will be closed, and an organic component cannot be completely removed at the time of removal of the organic component from a glass ceramic green sheet. On the other hand, when the softening temperature of glass exceeds 1100 degrees C, on the baking conditions of the usual glass ceramic green sheet, there is a possibility of stopping acting as a binding material to this green sheet.

[0033] A restricted green sheet is obtained by fabricating using an organic binder, a plasticizer, a solvent, etc. like production of a glass ceramic green sheet. The ingredient same with having used it with the glass ceramic green sheet as an organic binder, a plasticizer, and a solvent is usable. Here, a plasticizer is added for giving flexibility to a restricted green sheet and raising adhesion with a glass ceramic green sheet at the time of a laminating.

[0034] When it is desirable only on one side that it is 10% or more to the thickness of a glass ceramic green sheet layered product as for the thickness of the restricted green sheet by which a laminating is carried out to both sides of a glass ceramic green sheet and it is thinner than this, a possibility that the constraint nature of a restricted green sheet may fall has it. Moreover, when vaporization of an organic component is made easy and removal of the restricted sheet from a glass ceramic substrate is taken into consideration, as for the thickness of a restricted green sheet, it is good that it is about 200% or less of the thickness of a glass ceramic green sheet layered product. Moreover, the restricted sheet by which a laminating is carried out may be the thing of one sheet, or it may carry out the laminating of two or more sheets so that it may become predetermined thickness.

[0035] In order to carry out the laminating of the fabricated restricted green sheet to both sides of a glass ceramic green sheet, the approach of applying between sheets the adhesives which consist of the approach of applying and carrying out thermocompression bonding of heat and the pressure to the accumulated green sheet, an organic binder, a plasticizer, a solvent, etc., and carrying out thermocompression bonding etc. is employable. When making an adhesives layer intervene between sheets, this adhesives layer is made to contain the same glass component as a restricted green sheet, and you may make it heighten the bonding strength between sheets.

[0036] Removal and baking of an organic component are performed for a restricted green sheet behind a laminating. Removal of an organic component is performed by heating a layered product in a 100-800-degree C temperature requirement, and an organic component is decomposed and vaporized. Moreover, although burning temperature changes with glass ceramic presentations, it is usually within the limits of about 800-1100 degrees C. Although baking is usually performed in atmospheric air, in using Cu for conductor material, it removes an organic component in the nitrogen-gas-atmosphere mind containing a 100-700-degree C steam, and, subsequently calcinates in nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0037] Moreover, at the time of baking, in order to prevent curvature, it may carry out putting a weight on a layered product top face etc., and a load may be applied. 50Pa - 1MPa extent are suitable for a load. When a load is less than 50Pa, there is fear which is not enough. Moreover, when a load exceeds 1MPa, there is a possibility of causing the problem of it becoming the lack of heat capacity and being unable to calcinate even if it does not go into a firing furnace and goes into a firing furnace, since the weight to be used becomes large. It is desirable to use a porous ceramic metallurgy group etc. so that vaporization of the decomposed organic component may not be barred as a weight. A porous weight may be put on the top face of a layered product, and a nonvesicular weight may be placed on it.

[0038] A restricted sheet is removed after baking. If it is the approach the restricted sheet combined with the front face of a glass ceramic substrate is removable as the removal approach, there will be especially no limit, for example, ultrasonic cleaning, polish, a water jet, chemical blasting, sandblasting, wet blasting (how to make an abrasive grain and water inject with pneumatic pressure), etc. will be mentioned.

[0039] Since the obtained multilayer glass ceramic substrate becomes possible [suppressing the contraction within the

laminating side to about 0.5% or less] since the contraction at the time of baking is suppressed only in the thickness direction with the restricted green sheet and the glass ceramic green sheet is moreover combined uniformly and certainly over the whole surface with the restricted green sheet, it can prevent that curvature and deformation take place [of a restricted green sheet] by exfoliation etc. in part.

[0040]

[Example] Although an example, the example of a comparison, and the example of a trial are given and the approach of this invention is hereafter explained to a detail, this invention is not limited only to the following examples.

[0041] As an example 1 glass-ceramic component, they are 60 % of the weight of SiO₂-aluminum₂ O₃-MgO-B₂ O₃-ZnO system glass powder, and CaZrO₃ 20 % of the weight of powder, and SrTiO₃ 17 % of the weight of powder, and aluminum₂ O₃ 3 % of the weight of powder was used. The toluene 30 weight section was added to this glass ceramic component 100 weight section as an organic binder as the acrylic resin 12 weight section, the phthalic-acid system plasticizer 6 weight section, and a solvent, and it mixed by the ball mill method, and considered as the slurry. The glass ceramic green sheet with a thickness of 300 micrometers was fabricated for this slurry with the doctor blade method.

Subsequently, on this green sheet, the silver-palladium paste was used and the conductor pattern was formed by screen-stencil. As conductive paste, it is aluminum₂ O₃ to the alloy powder (mean particle diameter of 1.0 micrometers) 100 weight section whose Ag: Pd is 85:15 in a weight ratio. The ethyl cellulose system resin of the specified quantity and a terpeneol were further added as a vehicle component, and the powder 2 weight section and the glass powder 2 weight section of said glass and this presentation, and the thing mixed so that it might become moderate viscosity with 3 rolls were used. On the other hand, it is aluminum₂ O₃ as a mineral constituent. Using 95 % of the weight of powder, and 5 % of the weight of SiO₂-aluminum₂ O₃-MgO-B₂ O₃-ZnO system glass powder of 720 degrees C of softening temperatures, the slurry was produced like said glass ceramic green sheet, subsequently it fabricated, and the restricted green sheet with a thickness of 250 micrometers was obtained. The predetermined number of sheets of said glass ceramic green sheet in which the conductor pattern was formed on the front face was accumulated, the glass ceramic green sheet layered product was obtained, said restricted green sheet was further stuck to the both sides by pressure by superposition, the temperature of 55 degrees C, and pressure 20MPa, and the layered product was obtained. The obtained layered product was laid in the alumina setter, and after heating at 500 degrees C among atmospheric air for 2 hours and removing an organic component, it calcinated at 900 degrees C for 1 hour. After baking, the restricted sheet had adhered to both sides of a glass ceramic substrate. In this condition, even if struck lightly, a restricted sheet did not separate. Although most was removable by grinding the restricted sheet adhering to the front face of a glass ceramic substrate, it remained thinly on the glass ceramic substrate front face. About this restricted sheet that remained, it is spherical aluminum₂ O₃. It removed with wet blasting which projects the mixture of impalpable powder and water with high-pressure pneumatic pressure. Surface roughness Ra became a smooth field 1 micrometer or less, and the solder wettability of a conductor of the front face of the glass ceramic substrate after removing a restricted sheet was also satisfactory. Moreover, contraction in the laminating side of the obtained glass ceramic substrate is 0.5% or less, and neither curvature nor deformation was also accepted in the substrate.

[0042] The glass ceramic substrate was obtained like the example 1 except an example 2 and 3 softening temperatures having produced the restricted green sheet, using respectively the glass which is 600 degrees C and 700 degrees C.

[0043] The glass ceramic substrate was obtained like the example 1 except having produced the restricted green sheet which does not contain example of comparison 1 glass.

[0044] The glass ceramic substrate was obtained like the example 1 except example of comparison 2 softening temperature having produced the restricted green sheet using the glass which is 920 degrees C.

[0045] The glass ceramic substrate was obtained like the example 1 except example of comparison 3 softening temperature having produced the restricted green sheet using the glass which is 400 degrees C.

[0046] Consequently, like the example 1, contraction in a laminating side is 0.5% or less (99.5% or more of namely, contraction), and neither curvature nor deformation was accepted in the substrate by the glass ceramic substrate obtained in the examples 2 and 3. On the other hand, since the glass ceramic substrate obtained in the examples 1 and 2 of a comparison contains the glass with which the used restricted green sheet has softening temperature higher than burning temperature, excluding glass, the restricted green sheet has all separated simply from the glass ceramic substrate after baking. Moreover, since contraction in the laminating side of a glass ceramic substrate became about 85% since the bonding strength between a glass ceramic green sheet and a restricted green sheet is weak, or some substrates were combined with the restricted sheet, the glass ceramic substrate deformed greatly. On the other hand, in the example 3 of a comparison, since the softening temperature of the glass contained in a restricted green sheet was low, an organic component was not removed completely, but although it was good, as for contraction in the laminating side of a glass ceramic substrate, for this reason, the color tone of a glass ceramic substrate became gray to 0.5% or less.

[0047] As an example 4 - 7 glass ceramic components, it is SiO₂-MgO-CaO-aluminum₂ O₃ 70 % of the weight of system glass powder, and aluminum₂ O₃ 30 % of the weight of powder was used. The toluene 30 weight section was

added to this glass ceramic component 100 weight section as an organic binder as the acrylic resin 9.0 weight section, the phthalic-acid system plasticizer 4.5 weight section, and a solvent, and it mixed by the ball mill method, and considered as the slurry. The glass ceramic green sheet with a thickness of 300 micrometers was fabricated for this slurry with the doctor blade method. Subsequently, the conductor pattern was formed by screen-stencil using the same silver-palladium paste as an example 1 on this green sheet. On the other hand, it is aluminum 2O3 as a mineral constituent. SiO2-MgO-CaO-aluminum 2O3 of powder and 720 degrees C of softening temperatures It used at a rate which shows system glass powder in Table 1, respectively, the slurry was produced like said glass ceramic green sheet, subsequently it fabricated, and the restricted green sheet with a thickness of 250 micrometers was obtained. The predetermined number of sheets of said glass ceramic green sheet in which the conductor pattern was formed on the front face was accumulated, the glass ceramic green sheet layered product was obtained, said restricted green sheet was further stuck to the both sides by pressure by superposition, the temperature of 55 degrees C, and pressure 20MPa, and the layered product was obtained. The obtained layered product was laid in the alumina setter, and after heating at 500 degrees C among atmospheric air for 2 hours and removing an organic component, it calcinated at 850 degrees C for 1 hour. Subsequently, the restricted sheet adhering to the front face of a glass ceramic substrate was removed. Surface roughness Ra became a smooth field 1 micrometer or less, and the solder wettability of a conductor of the front face of the obtained glass ceramic substrate was also satisfactory. Moreover, contraction in the laminating side of the obtained glass ceramic substrate is collectively shown in Table 1. In addition, neither curvature nor deformation was accepted in the glass ceramic substrate.

[0048]

[Table 1]

	実施例番号			
	4	5	6	7
Al ₂ O ₃ (重量%)	9 9	9 7	9 5	9 0
ガラス (重量%)	1	3	5	1 0
収縮率 (%)	99. 83	99. 82	99. 81	99. 73

[0049] Table 1 shows, as for the glass ceramic substrate obtained using each restricted green sheet of examples 4-7, having close dimensional accuracy by controlling the contraction at the time of baking.

[0050] It is aluminum 2O3 as example of trial 1 (shrinkage test of a restricted green sheet) mineral constituent. SiO2-MgO-CaO-aluminum 2O3 of powder and 720 degrees C of softening temperatures System glass powder was used at a predetermined rate, respectively, the toluene 30 weight section was further added as an organic binder as the acrylic resin 9.0 weight section, the phthalic-acid system plasticizer 4.5 weight section, and a solvent, these were mixed with the ball mill, and it considered as the slurry. The restricted green sheet with a thickness of 250 micrometers was fabricated for this slurry with the doctor blade method. This restricted green sheet was independently laid in the alumina setter, and after heating at 500 degrees C among atmospheric air for 2 hours and removing an organic component, it calcinated at 850 degrees C for 1 hour. The relation between contraction in the flat surface of the obtained restricted sheet and a glass addition is shown in drawing 1. In addition, contraction shows the average value (n= 5) and variation of each contraction of the cross direction except the thickness direction of a restricted sheet, and a flow direction, and searches for them in formula:(after [baking] dimension) x100/(front [baking] dimension). Moreover, a flow direction means the direction where the cross direction intersects perpendicularly the direction of film formation of a green sheet in the direction of film formation, respectively. As shown in drawing 1, in order to make contraction into 99.5% or more, namely, to suppress contraction of a restricted sheet to 0.5% or less, the glass addition into a restricted green sheet is understood that it is desirable to consider as about 15 or less % of the weight. Moreover, when a glass addition exceeds 15 % of the weight, it is in the inclination for the variation in contraction to also become large. However, if a glass addition decreases, since the constraint nature of the glass ceramic green sheet by the restricted green sheet will fall (see the aforementioned example 1 of a comparison), it is necessary to determine the glass addition to which constraint nature does not fall, and 0.5 - 15 % of the weight is made into the optimum range in this invention.

[0051] When the relation between a glass addition and contraction was investigated like the example 1 of a trial except having used SiO2-aluminum 2 O3-MgO-B2 O3-ZnO system glass powder as example of trial 2 glass, a glass addition is 99.5% or more at 15 or less % of the weight, and, as for contraction of a restricted green sheet, the glass addition was maintaining about 99.8% at 10 or less % of the weight.

[0052]

[Effect of the Invention] Since according to this invention it combines with this layered product, and the laminating of the restricted green sheet which is not contracted substantially is carried out to both sides of a glass ceramic green sheet

layered product and it is calcinated to them at the time of baking, the contraction within the laminating side of a glass ceramic green sheet substrate can be suppressed certainly, and it is effective in a glass ceramic substrate with high dimensional accuracy without curvature or deformation being obtained.

[Translation done.]